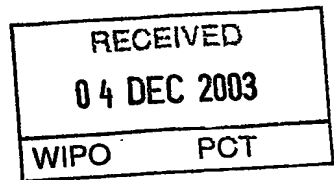


P C T

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

|                                      |   |                         |
|--------------------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人<br>の書類記号 PCT058JST          | 今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/<br>IPEA/416)を参照すること。 |                         |
| 国際出願番号<br>PCT/JPO3/04435             | 国際出願日<br>(日.月.年) 08.04.03                             | 優先日<br>(日.月.年) 10.04.02 |
| 国際特許分類(IPC)<br>Int. Cl. 7 C04B 35/50 |   |                         |
| 出願人(氏名又は名称)<br>独立行政法人科学技術振興機構        |   |                         |

|   |
|---|
| 1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。   |
| 2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>4</u> ページからなる。<br><br><input checked="" type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。<br>(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)<br>この附属書類は、全部で <u>5</u> ページである。   |
| 3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。<br><br>I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎<br>II <input type="checkbox"/> 優先権<br>III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成<br>IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如<br>V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明<br>VI <input checked="" type="checkbox"/> ある種の引用文献<br>VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備<br>VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見 |

|   |                              |         |
|---|------------------------------|---------|
| 国際予備審査の請求書を受理した日<br>27.06.03                                    | 国際予備審査報告を作成した日<br>18.11.03   |         |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(IPEA/JP)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官(権限のある職員)<br><br>大橋 賢一 | 4T 8825 |
| 電話番号 03-3581-1101 内線 6791                                       |                              |         |

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1, 2, 4-8, 10-12 ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 3, 9, 9/1 ページ、 07.11.03 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 1, 3-12 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 2 項、 07.11.03 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-5, 7-9 ~~ページ/図~~、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 ~~ページ/図~~、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 6 ~~ページ/図~~、 07.11.03 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 ページ、 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

|               |       |      |   |
|---------------|-------|------|---|
| 新規性(N)        | 請求の範囲 | 1-12 | 有 |
|               | 請求の範囲 |      | 無 |
| 進歩性(IS)       | 請求の範囲 | 1-12 | 有 |
|               | 請求の範囲 |      | 無 |
| 産業上の利用可能性(IA) | 請求の範囲 | 1-12 | 有 |
|               | 請求の範囲 |      | 無 |

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

国際調査で引用した文献には、本願発明と同一の酸化物を酸素イオン導電相とした混合導電体が記載されている。

しかしながら、この混合導電体の電子導電相は、金属やペロブスカイト構造をもつ酸化物であって、これらの文献中に、本願発明で電子導電相を構成するスピネル型 $\text{Fe}$ 複合酸化物は記載も示唆もされていない。

したがって、本願発明は、新規性・進歩性を有する。

VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

| 出願番号<br>特許番号           | 公知日<br>(日. 月. 年) | 出願日<br>(日. 月. 年) | 優先日 (有効な優先権の主張)<br>(日. 月. 年) |
|------------------------|------------------|------------------|------------------------------|
| JP 2002-333424 A<br>PX | 22.11.02         | 08.05.01         |                              |

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

| 書面による開示以外の開示の種類 | 書面による開示以外の開示の日付<br>(日. 月. 年) | 書面による開示以外の開示に言及している<br>書面の日付 (日. 月. 年) |
|-----------------|------------------------------|--|
|-----------------|------------------------------|--|

とを第1の目的とする。さらに、この複合体型混合導電体の作製方法を提供することを第2の目的とする。

### 発明の開示

上記目的を達成するために、本発明の複合体型混合導電体は、酸素イオン導電相がガドリニウム添加セリウム酸化物（組成式： $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ 、ただし、 $0 < x < 0.5$ ）からなり、電子導電相がスピネル型Fe複合酸化物（組成式： $\text{MFe}_2\text{O}_4$ 、ただし、 $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ）からなることを特徴とする。

また、本発明の複合体型混合導電体は、酸素イオン導電相がプラセオジム添加セリウム酸化物（組成式： $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-x/2}$ 、ただし $0 < x < 0.5$ ）からなり、電子導電相がスピネル型Fe複合酸化物（組成式： $\text{MFe}_2\text{O}_4$ 、ただし、 $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ）からなることを特徴とする。

本発明の複合体型混合導電体において、酸素イオン導電相は、酸素ガスの酸素イオン化及び酸素イオンの酸素化を促進する触媒を含有しているか、または、酸素イオン導電相の表面に酸素ガスの酸素イオン化及び酸素イオンの酸素化を促進する触媒が塗布されていることを特徴とする。

本発明の複合体型混合導電体において、酸素イオン導電相及び電子導電相は、好ましくは、それぞれ $1\mu\text{m}$ 以下の微細粒径を有し、各々の相が互いに均一に混合し、各相が導電ネットワークを形成している。また好ましくは、電子導電相の酸素イオン導電相に対する体積組成は、5%から40%である。

この構成によれば、酸素イオン導電相と電子導電相が互いに低い固溶度を有しており両相間の化学反応が起こりにくく、また両相間で化学反応が起こっても混合導電性を阻害する異相が生じない。また、粒径が極めて微細で均一に混合しているから、酸素イオン導電相と電子導電相とが熱膨張係数の違いによって破壊せず、また、電子導電相の酸素イオン導電相に対する体積組成が5%から40%であるので、電子導電相と酸素イオン導電相が各々導電ネットワークを形成する。また、酸素ガスの酸素イオン化及び酸素イオンの酸素化を促進する触媒を含有、または表面に塗布されているので、酸素イオン及び酸素の生成速度が大きい。従

た。

図5は、本発明のGDC-CFO複合体型混合導電体と従来の複合体型混合導電体との酸素透過特性の比較を示す図である。図において、複合体型混合導電体の種類を、GDCに対するCFOの体積組成と添加触媒の種類で示しており、測定温度は1000℃である。また、図の下段には、従来の複合体型混合導電体の酸素透過特性を示す。

図から明らかなように、本発明のGDC-CFO複合体型混合導電体の酸素透過特性は、従来のものと同等もしくはそれ以上の酸素透過特性を示している。

また、触媒としてNiおよびRuを含有させ、表面にNi触媒を塗布したもの(24CFO-Niおよび24CFO-Ru)はさらに高い酸素透過特性を示した。これに加えて特筆すべきことは、24CFO-Ru試料において、キャリアガスをAr-H<sub>2</sub>とした場合、酸素透過速度が $1.26 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ と、単相型混合導電体に匹敵する酸素透過特性を示した点である。この24CFO-Ru試料は、Ar-H<sub>2</sub>下での酸素透過実験中も化学的・機械的に安定であった。以上のことから、本発明のGDC-CFO複合体は新規な高性能混合導電体・酸素透過膜であることがわかる。

なお、図5において、比較に用いた25GCCとは、酸素イオン導電相GDCに、組成式 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CoO}_3$ で表される電子導電相GCCを体積比で25%混合した複合型混合導電体である。また、25LSMとは、酸素イオン導電相GDCに、組成式 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ で表される電子導電相LSMを体積比で25%混合した複合型混合導電体である。

図6は本発明の複合体型混合導電体の酸素透過係数を示す図である。ここで用いる酸素透過係数とは、酸素透過流速密度に試料の厚さLを乗算した値であり、膜厚に依存しない透過特性の指標の一つである。用いた試料は、 $(\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{1.9} - 15 \text{ vol}\% \text{MnFe}_2\text{O}_4$ と、 $(\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})\text{O}_{1.9} - 15 \text{ vol}\% \text{MnFe}_2\text{O}_4$ である。図において、縦軸は酸素透過係数を示し、横軸は温度を示す。△は $(\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{1.9} - 15 \text{ MnFe}_2\text{O}_4$ の酸素透過係数を示し、○は $(\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})\text{O}_{1.9} - 15 \text{ MnFe}_2\text{O}_4$ の酸素透過係数を示す。

この図から、プラセオジム添加セリウム酸化物をイオン導電相とする複合体型

## 特 許 請 求 の 範 囲

1. 酸素イオン導電相がガドリニウム添加セリウム酸化物（組成式： $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ 、ただし、 $0 < x < 0.5$ ）からなり、電子導電相がスピネル型Fe複合酸化物（組成式： $\text{MFe}_2\text{O}_4$ 、ただし、 $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ 又は $\text{Ni}$ ）からなることを特徴とする、複合体型混合導電体。

2. （補正後）酸素イオン導電相がプラセオジム添加セリウム酸化物（組成式： $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-x/2}$ 、ただし $0 < x < 0.5$ ）からなり、電子導電相がスピネル型Fe複合酸化物（組成式： $\text{MFe}_2\text{O}_4$ 、ただし、 $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ 又は $\text{Ni}$ ）からなることを特徴とする、複合体型混合導電体。

3. 前記酸素イオン導電相は、酸素ガスの酸素イオン化及び酸素イオンの酸素化を促進する触媒を含有しているか、上記触媒が塗布されているか、または上記触媒を含有しかつ上記触媒が表面に塗布されていることを特徴とする、請求の範囲1または2に記載の複合体型混合導電体。

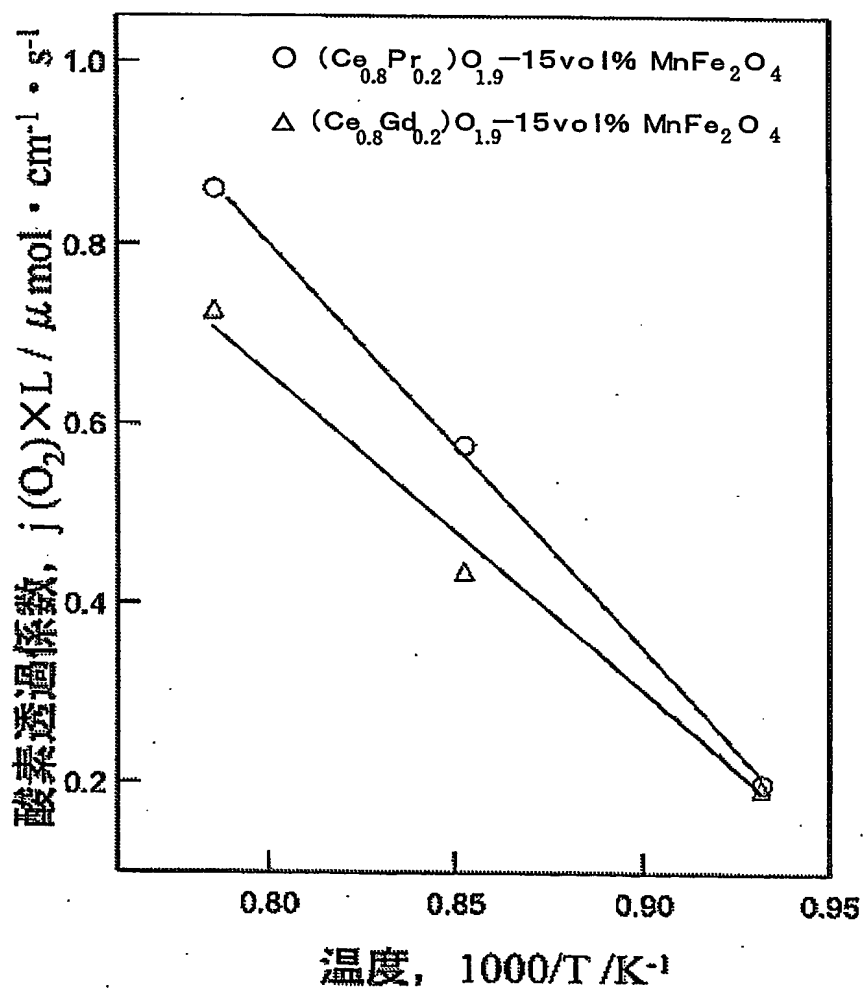
4. 前記触媒は、RuまたはNi、またはこれらの組み合わせであることを特徴とする、請求の範囲3に記載の複合体型混合導電体。

5. 前記酸素イオン導電相及び電子導電相は、それぞれ $1\mu\text{m}$ 以下の微細粒径を有し、上記各々の相が互いに均一に混合し、上記各相がそれぞれ導電ネットワークを形成していることを特徴とする、請求の範囲1～4のいずれかに記載の複合体型混合導電体。

6. 前記電子導電相の酸素イオン導電相に対する体積組成は、5%から40%であることを特徴とする、請求の範囲1～5のいずれかに記載の複合体型混合導電体。



図 6



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

PCT/JP2003/004435



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

|  |   |  |
|--|---|--|
| Applicant's or agent's file reference<br>PCT058JST   | <b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) |  |
| International application No.<br>PCT/JP2003/004435   | International filing date (day/month/year)<br>08 April 2003 (08.04.2003)  | Priority date (day/month/year)<br>10 April 2002 (10.04.2002) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC<br>C04B 35/50 |   |  |
| Applicant<br>JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY   |   |  |

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 5 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

|   |  |
|---|--|
| Date of submission of the demand<br>27 June 2003 (27.06.2003) | Date of completion of this report<br>18 November 2003 (18.11.2003) |
| Name and mailing address of the IPEA/JP                       | Authorized officer   |
| Facsimile No.   | Telephone No.  |

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP2003/004435

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
 pages 1, 2, 4-8, 10-12, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages 3, 9, 9/1, filed with the letter of 07 November 2003 (07.11.2003)
- ☒ the claims:  
 pages 1, 3-12, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages 2, filed with the letter of 07 November 2003 (07.11.2003)
- ☒ the drawings:  
 pages 1-5, 7-9, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages 6, filed with the letter of 07 November 2003 (07.11.2003)
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP03/04435

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

|                               |        |      |     |
|-------------------------------|--------|------|-----|
| Novelty (N)                   | Claims | 1-12 | YES |
|                               | Claims |      | NO  |
| Inventive step (IS)           | Claims | 1-12 | YES |
|                               | Claims |      | NO  |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-12 | YES |
|                               | Claims |      | NO  |

### 2. Citations and explanations

A mixed conductor in which an oxide identical to that of the invention of the subject application serves as an oxygen ion conductive phase is described in the documents cited in the ISR.

However, the electron conductive Fe phase of this mixed conductor is an oxide having a metal or perovskite structure and a spinel-type Fe composite oxide constituting the electron conductive phase in the invention of the subject application is neither described nor suggested in the cited documents.

Therefore, the present invention appears to possess novelty and involve an inventive step.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP03/04435

## VI. Certain documents cited

### 1. Certain published documents (Rule 70.10)

| <u>Application No.<br/>Patent No.</u> | <u>Publication date<br/>(day/month/year)</u> | <u>Filing date<br/>(day/month/year)</u> | <u>Priority date (valid claim)<br/>(day/month/year)</u> |
|---------------------------------------|--|---|---|
| JP 2002-333424 A<br>PX                | 22.11.02                                     | 08.05.01                                |   |

### 2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

| <u>Kind of non-written disclosure</u> | <u>Date of non-written disclosure<br/>(day/month/year)</u> | <u>Date of written disclosure<br/>referring to non-written disclosure<br/>(day/month/year)</u> |
|---------------------------------------|--|--|
|                                       |  |  |